

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/106372 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C04B 35/495,  
C23C 4/10, F16L 59/00, F01D 5/28

3, 52525 Heinsberg-Randerath (DE). JÜNGEN, Wolfgang [DE/DE]; Antoniusstrasse 84, 52249 Eschweiler (DE). STÖVER, Detlev [DE/DE]; Taubenforst 9, 52382 Niederzier (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE03/01924

(22) Internationales Anmeldedatum:  
10. Juni 2003 (10.06.2003)

(74) Gemeinsamer Vertreter: FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; Fachbereich Patente, Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (national): JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:  
102 26 295.0 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VASSEN, Robert [DE/DE]; Englerthstrasse 10, 52134 Herzogenrath (DE). SCHWARTZ-LÜCKGE, Sigrid [DE/DE]; Klosterberg

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HEAT-INSULATING LAYER MADE OF COMPLEX PEROVSKITE

(54) Bezeichnung: WÄRMEDÄMMSCHICHT AUS EINEM KOMPLEXEN PEROWSKIT

(57) Abstract: The invention relates to a heat-insulating layer made of a heat-insulating material which has a complex perovskite structure, having a melting point greater than 2500° C and a thermal coefficient of expansion greater than  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  in addition to a sintering temperature of more than 1400° C. The inventive heat insulating material is characterised by a first general formula  $A_{1+x}(B'_{1/3+x}B''_{2/3+y})O_{3+z}$ , wherein: A = at least one element from the group (Ba, Sr, Ca, Be), B' = at least one element from the group (Mg, Ca, Sr, Ba, Be), B'' = at least one element from the group (Ta, Nb) and  $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$ ; or by a second general formula  $A_{1+x}(B'_{1/2+x}B''_{1/2+y})O_{3+z}$ , wherein: A = at least one element from the group (Ba, Sr, Ca, Be), B' = at least one element from the group (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb), B'' = at least one element from the group (Ta, Nb) and  $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$ . One particular advantage of the invention is that the heat insulating material BMT is distinguished by the special compositions  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ . The inventive heat protective layers can be used with or without intermediate layers on the surface of temperature-exposed components.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500° C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400° C. Der erfindungsgemässe Wärmedämmstoff ist gekennzeichnet durch eine erste allgemeine Formel  $A_{1+x}(B'_{1/3+x}B''_{2/3+y})O_{3+z}$ , wobei gilt: A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Mg, Ca, Sr, Ba, Be), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und  $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$ ; oder durch eine zweite allgemeine Formel  $A_{1+x}(B'_{1/2+x}B''_{1/2+y})O_{3+z}$ , wobei gilt: A = wenigstens ein Element der Gruppe (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb), B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und  $-0.1 < r, x, y, z < 0.1$ . Besonders vorteilhaft hat sich dabei als Material für die Wärmedämmschicht der Wärmedämmstoff BMT mit der speziellen Zusammensetzung  $Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  herausgestellt. Die erfindungsgemässen Wärmeschutzschichten sind für den Einsatz mit oder ohne Zwischenschichten auf der Oberfläche von temperaturbelasteten Bauteilen geeignet.



WO 03/106372 A1

## Beschreibung

### Wärmedämmschicht aus einem komplexen Perowskit

---

Die Erfindung betrifft eine Wärmedämmschicht, die aus einem komplexen Perowskiten aufgebaut ist.

#### Stand der Technik

5 Zur Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer und fliegender Gasturbinen werden heute immer höhere Gastemperaturen in diesen Maschinen angestrebt. Hierzu werden Bauteile der Turbinen mit Wärmedämmschichten (WDS) versehen, die in der Regel aus Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) bestehen. Eine Haftvermittlerschicht (HVS) aus einer MCrAlY-Legierung  
10 (M = Co, Ni) oder einer Aluminidschicht zwischen dem Substrat und der Wärmedämmschicht dient hauptsächlich dem Oxidationsschutz des Substrates. Mit diesen Systemen können heute Oberflächentemperaturen der Turbinenbauelemente bis zu 1200°C realisiert werden.

15 Eine weitere Erhöhung auf über 1300°C wird angestrebt, ist jedoch mit den gängigen Werkstoffen, insbesondere mit YSZ nicht realisierbar ist. Das über Plasmaspritzen oder Elektronenstrahlverdampfung abgeschiedene Zirkonoxid unterliegt  
20 bei Temperaturen über 1200°C einer Phasenumwandlung sowie beschleunigten Sintervorgängen, die innerhalb der Betriebszeit zu einer Schädigung der Schicht führt. Bei gleicher Wärmeleitfähigkeit der Wärmedämmschicht und gleicher Schichtdicke führen höheren Oberflächentemperaturen auch zu  
25 höheren Temperaturen in der Haftvermittlerschicht und dem Substrat. Diese Temperatursteigerung führt ebenfalls zu einer beschleunigten Schädigung des Werkstoffverbundes.

Aus diesen Gründen wird weltweit nach neuen Materialien gesucht, die das teilstabilisierte Zirkonoxid als Material für eine Wärmedämmschicht ablösen könnten.

5 Aus DE 100 56 617 A1 ist bekannt, Selten-Erden Perowskite mit La, Ce, Pr, oder Nd auf der A-Position und Er, Tm, Yb oder Lu auf der B-Position als Materialien für Wärmedämmschichten einzusetzen. Sie zeichnen sich durch eine hohe Schmelztemperatur aus, die je nach Material oberhalb von 1800°C, insbesondere sogar oberhalb von 2000°C liegen. Bis  
10 zu dem Bereich, indem der Werkstoff seine Schmelztemperatur erreicht, zeigt ein solcher Werkstoff keine Phasenumwandlung und kann damit für entsprechende Zwecke, insbesondere als Wärmedämmschicht, eingesetzt werden. Eine weitere Eigenschaft dieser vorgenannten Perowskite ist deren thermischen  
15 Ausdehnungskoeffizienten von typischerweise mehr als  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ferner ist auch eine geringe Wärmeleitfähigkeit von weniger als 2,2 W/mK für den Einsatz als Wärmedämmschicht vorteilhaft.

Perowskite mit diesen Eigenschaften eignen sich besonders  
20 gut als Wärmedämmschicht auf einem metallischen Substrat, da der angepaßte thermische Ausdehnungskoeffizient mechanische Spannungen zwischen den beiden Materialien bei Temperaturerhöhung verringert und die geringe Wärmeleitfähigkeit ein Überhitzen des Substrates regelmäßig verhindert.

25 Weiterhin ist eine komplexe Perowskitfamilie mit der allgemeinen Form  $A^{2+}(B_{1/3}^{2+}B_{2/3}^{5+})O_3$  bekannt, die aufgrund ihrer Temperaturen ausgleichenden Wirkung und als verlustarme Dielektrika Verwendung in vielen drahtlosen Kommunikationsvorrichtungen finden (L. Dupont, L.Chai, P.K.Davies: "A- and  
30 B-site order in  $(Na_{1/2}La_{1/2})(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O_3$  perowskites"; A.S. Bhalla, R. Guo, R. Roy, "The perowskite structure - a review of its role in ceramic science and technology", Mat. Res. Innovat. (2000) Vol. 4., 3-26).

Aufgabe und Lösung

Aufgabe der Erfindung ist es, einen Wärmedämmstoff für eine Wärmedämmschicht zur Verfügung zu stellen, welche die Anforderungen an eine niedrige Wärmeleitfähigkeit, einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, eine hohe Sintertemperatur gleichzeitig eine gute Phasenstabilität bis zu Temperaturen über 1300°C erfüllt. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung thermisch beanspruchte Bauteile mit einer solchen Wärmedämmschicht zur Verfügung zu stellen.

Die Aufgabe wird gelöst durch einen Wärmedämmstoff für eine Wärmeschutzschicht mit der Gesamtheit der Merkmale des Hauptanspruchs sowie durch die Verwendung dieses Wärmedämmstoffs als Wärmedämmschichten auf der Oberfläche von Bauteilen gemäß Nebenanspruch. Vorteilhafte Ausführungsformen ergeben sich aus den jeweils darauf rückbezogenen Ansprüchen.

Gegenstand der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist eine Wärmeschutzschicht aus einem Wärmedämmstoff mit einer komplexen Perowskitstruktur, mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C. Dieser Wärmedämmstoff zeichnet sich darüber hinaus durch eine komplexe Perowskit-Struktur aus, die sich durch die folgende allgemeinen Formel darstellen läßt:  $A_{1+x} (B'_{1/3+x} B''_{2/3+y}) O_{3+z}$

Dabei bedeutet A wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), B' wenigstens ein Element der Gruppe (Mg, Ba, Sr, Ca, Be) und B'' wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb). Alternativ kann der Wärmedämmstoff auch eine Zusammensetzung gemäß der folgenden Formel aufweisen:  $A_{1+x} (B'_{1/2+x} B''_{1/2+y}) O_{3+z}$ .

In diesem Fall kann für A wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be), für B' wenigstens ein Element der Gruppe (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb) und für B'' wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) gewählt werden. Für beide vorgenannten Zusammensetzungen sollen im Rahmen dieser Erfindung auch solche Verbindungen mitumfasst sein, die eine leichte Abweichung von der Stöchiometrie zeigten, d. h. es soll gelten  $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$ .

Es wurde gefunden, dass im Unterschied zu vielen anderen Materialien aus der Klasse der Perowskite diese vorgenannten Wärmedämmstoffe in geordneter Form eine Lagen-Struktur ausbilden, in der sich Lagen von B' und B'' Atomen entsprechend der Stöchiometrie abwechseln. Auch drei oder mehr Atome auf den B-Plätzen sind bei ungefährrer Einhaltung der Stöchiometrie möglich, ebenso eine Mischung der Atome auf den A-Plätzen. Eine gewisse Abweichung von der Stöchiometrie im Bereich bis 5 % ist tolerierbar.

Ebenso sind Zusätze im Bereich von einigen, wenigen Prozenten von solchen Fremdkationen möglich, die nicht zu stark im Ionenradius von den ursprünglichen Kationen abweichen. Die Wärmedämmstoffe besitzen vorteilhaft einen hohen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als  $8 \cdot 10^{-6}/K$  und eine geringe Sinterneigung. Typische Sintertemperaturen dieser Stoffe liegen regelmäßig oberhalb von  $1400^{\circ}C$ .

Alle Wärmedämmstoffe weisen eine hohe Phasenstabilität bis oberhalb von  $1350^{\circ}C$  auf. Die thermische Leitfähigkeit dieser Perowskite ist für den Einsatz als Wärmedämmstoff ebenfalls sehr günstig, da sie mit weniger als  $3 W/m/K$  besonders niedrig ausfällt.

Ferner liegen die Schmelzpunkte dieser erfindungsgemäßen Wärmedämmstoffe regelmäßig oberhalb von  $2000^{\circ}C$ , teilweise auch oberhalb von  $2500^{\circ}C$ . Zusätzlich tritt bei dieser Klasse noch eine mittlere bis große Differenz zwischen den Kati-

onenmassen auf, was zusätzlich die thermische Leitfähigkeit verringert.

All diese Eigenschaften lassen die vorgenannten Materialien für die Anwendung als Wärmedämmschicht-Material sehr geeignet erscheinen.

Ein besonders vorteilhafter Vertreter aus der Gruppe der vorgenannten Wärmedämmstoffe ist  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ . Daneben sind auch  $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{Sr}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  oder auch  $\text{Sr}(\text{La}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  als besonders vorteilhaft zu nennen. Eine aus diesen Materialien aufgebaute Wärmeschutzschicht weist in der Regel einen Schmelzpunkt von etwa 3000 °C und eine nur sehr geringe Sinterneigung auf.

#### Spezieller Beschreibungsteil

Nachfolgend wird der Gegenstand der Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und einer Figur näher erläutert, ohne daß der Gegenstand der Erfindung dadurch beschränkt wird.

##### 1. Eigenschaften des Wärmedämmstoffes

Eine besonders geeignete Wärmedämmschicht aus dem vorteilhaften Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  wurde zunächst durch eine Festkörperreaktion aus  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  hergestellt. Nach dem Pressen wurde das Material bei 1600°C für mehrere Stunden gesintert, ohne dass eine merkliche Sinterschrumpfung eintrat. Dies bestätigt die für die Anwendung als Wärmedämmschicht erforderliche geringe Sinterneigung dieses Materials.

Analog kann  $\text{Sr}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  oder  $\text{Ca}(\text{Al}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  und  $\text{SrCO}_3$  bzw.  $\text{CaCO}_3$  hergestellt werden. Allgemein gilt, dass die Elemente Barium, Strontium und Calcium vorteilhaft als Carbonate und die übrigen Elemente vorteilhaft als Oxide in einer Mischung vorgelegt werden. Die Mengen der

einzelnen Verbindungen werden entsprechend der vorgenannten stöchiometrischen Zusammensetzung ausgewählt. Durch eine Festkörperreaktion entstehen dann die gewünschten Perowskite. Auch Zusammensetzungen mit einer leichten Abweichung von der Stöchiometrie, wie sie vormals genannt wurden, können durch geeignete Wahl der Ausgangsmengen erzielt werden.

Mit dem so hergestellten  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  wurde ein Dilatometerversuch durchgeführt. Die Figur zeigt das Ergebnis für dieses Material. Der Wärmedämmstoff weist eine thermische Ausdehnung bei 1000 °C von  $10,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ . Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Standardmaterial YSZ und demnach ebenfalls sehr günstig für eine Anwendung als Wärmedämmschicht.

## 2. Herstellung eines Wärmedämmschichtsystems (WDS)

Der unter Punkt 1. über die Festkörperreaktion hergestellte Wärmedämmstoff mit der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  kann weiter über die Sprühtrocknung granuliert und anschließend über thermische Spritzverfahren wie das atmosphärische Plasmaspritzen (APS) zu einem WDS-System verarbeitet werden. Dazu werden Nickel- oder Kobaltbasislegierungen über (Vakuum-) Plasmaspritzen zunächst mit einer MCrAlY (M = Co, Ni) Haftvermittlerschicht versehen (Dicke der Schicht ca. 50 - 500  $\mu\text{m}$ ). Anschließend wird über atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) die Wärmedämmschicht aus dem erfindungsgemäßen Material in einer Schichtdicke von ca. 50 - 3000  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Alternativ kann man auch eine Zweilagengestaltung der Wärmedämmschicht herstellen, indem zuerst eine Lage aus dem Standard-WDS Werkstoff YSZ aufgebracht wird und als oberste Lage der erfindungsgemäße Wärmedämmstoff, z. B.  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (BMT) abgeschieden wird.

Liste der verwendeten Abkürzungen:

WDS = Wärmedämmschicht

YSZ = Yttrium teil stabilisiertes Zirkonoxid

APS = atmosphärisches Plasmaspritzen

5 PVD = (physical vapor deposition) = physikalische  
Vakuumabscheidung

BMT = Ba(Mg, Ta)O<sub>3</sub>



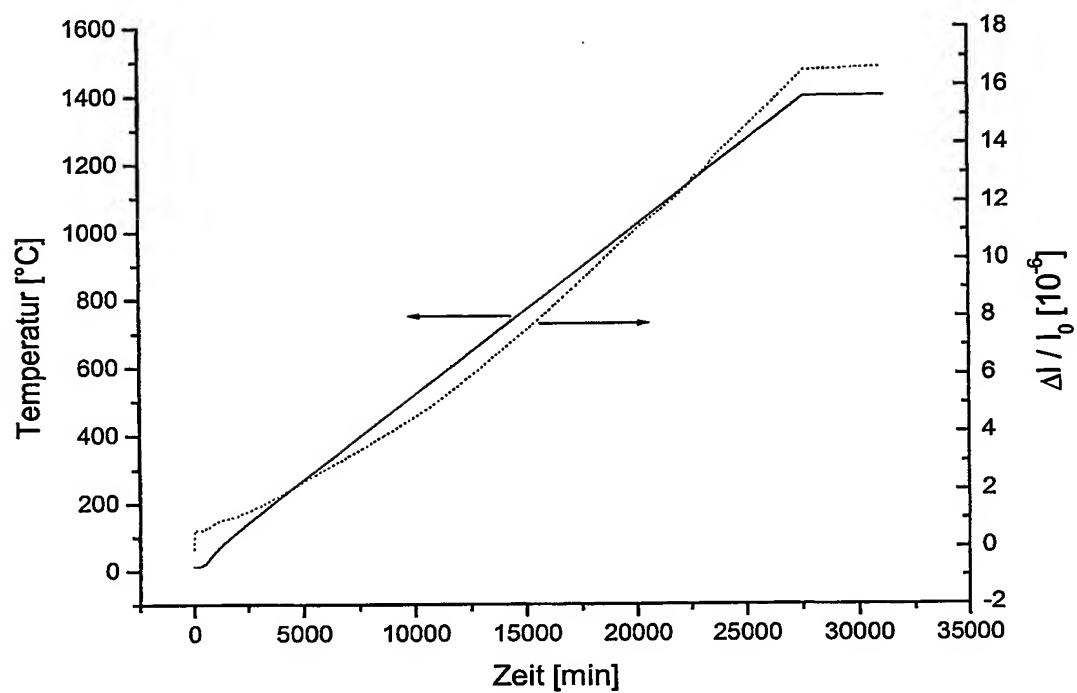
Patentansprüche

---

1. Wärmedämmstoff mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 2500°C, mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von mehr als  $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  sowie mit einer Sintertemperatur von mehr als 1400°C, dadurch gekennzeichnet,  
5 - dass der Wärmedämmstoff eine Perowskitstruktur der allgemeinen Formel  $A_{1+r} (B'_{1/3+x} B''_{2/3+y}) O_{3+z}$  aufweist, wobei gilt:  
A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be),  
B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Mg, Ca, Sr, Ba, Be), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb)  
10 und  $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$  ;  
- oder dass der Wärmedämmstoff eine Perowskitstruktur der allgemeinen Formel  $A_{1+r} (B'_{1/2+x} B''_{1/2+y}) O_{3+z}$  aufweist, wobei gilt:  
15 A = wenigstens ein Element der Gruppe (Ba, Sr, Ca, Be),  
B' = wenigstens ein Element der Gruppe (Al, La, Nd, Gd, Er, Lu, Dy, Tb), B'' = wenigstens ein Element der Gruppe (Ta, Nb) und  $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$ .
2. Wärmedämmstoff nach vorhergehendem Anspruch 1 bei dem  
20 der Wärmedämmstoff eine Zusammensetzung mit  $r = x = y = z = 0$  aufweist.
3. Wärmedämmstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 2 mit der Zusammensetzung gemäß der Formel  $Ba (Mg_{1/3} Ta_{2/3}) O_3$  .
- 25 4. Verwendung des Wärmedämmstoffs nach einem der Ansprüche 1 bis 3 als Wärmedämmschicht auf der Oberfläche eines Bauteils.
5. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch 4, bei der zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmschicht eine oder  
30 mehrer Zwischenschichten aus keramischen, glasigen oder

metallischen Werkstoffen angeordnet sind.

- 5 6. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch 5, bei der zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmschicht eine MCrAlY-Legierung mit  $M = \text{Co, Ni}$  als Material für die Zwischenschicht angeordnet ist.
7. Verwendung nach vorhergehendem Anspruch 5, bei der zwischen dem Bauteil und der Wärmedämmschicht eine (Platin-)Aluminidschicht als Material für eine Zwischenschicht angeordnet ist.
- 10 8. Verfahren zur Herstellung eines Wärmedämmstoffs nach einen der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausgangsmaterialien als Carbonate und/oder Oxide entsprechend der vorgenannten Stöchiometrie als Mischung vorgelegt werden, und diese Mischung einer
- 15 Festkörperreaktion unterzogen wird, wobei der erzeugte Wärmedämmstoff die entsprechenden Stöchiometrie und die Perowskittstruktur aufweist.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung derart hergestellt wird, dass der Perowskit nach der Festkörperreaktion eine Zusammensetzung gemäß der Formel  $A_{1+r} (B'_{1/3+x} B''_{2/3+y}) O_{3+z}$  oder gemäß der Formel  $A_{1+r} (B'_{1/2+x} B''_{1/2+y}) O_{3+z}$  aufweist, mit  $-0,1 < r, x, y, z < 0,1$ .
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung derart hergestellt wird, dass der Perowskit nach der Festkörperreaktion eine Zusammensetzung gemäß der Formel  $A_1 (B'_{1/3} B''_{2/3}) O_3$  oder gemäß der Formel  $A_1 (B'_{1/2} B''_{1/2}) O_3$  aufweist.



Figur 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal application No  
PO 03/01924

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C04B35/495 C23C4/10 F16L59/00 F01D5/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B C23C F16L F01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 275 151 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20 July 1988 (1988-07-20) column 7, line 22-26; claim 1	1-3
A	---	4-10
X	US 4 752 594 A (MATSUMOTO KAZUTOSHI ET AL) 21 June 1988 (1988-06-21) column 1, line 14-24 column 2, line 24-31; examples 1,2	1-3,8-10
A	---	4-7
X	EP 0 252 668 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 13 January 1988 (1988-01-13) examples	8-10
Y	claim 8	1-3
A	---	4-7
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 September 2003

Date of mailing of the international search report

13/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fortunati, T

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

Application No

PC

03/01924

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 017 504 A (VAN NESTE ANDRE ET AL) 25 January 2000 (2000-01-25) column 1, line 53-60 claims 1,2,10; examples	8-10
Y	column 2, line 43-62; claims 1,2	1-3
A	----	4-7
X	EP 0 838 446 A (NGK SPARK PLUG CO) 29 April 1998 (1998-04-29) page 1, line 26 page 6, line 5-23 tables 7, EX, 27 tables 9,, EX., 13 tables 9,, EX, 13 tables 10, EX, 27 tables 11, EX, 36-39 claims 1-8, 27-29	1,8
A	----	4-7
X	US 6 319 614 B1 (BEELE WOLFRAM) 20 November 2001 (2001-11-20) column 3, line 33-41; claims 1-25	1-10
X	----- BHALLA A S ET AL: "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology" MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, NOV. 2000, SPRINGER-VERLAG, GERMANY, vol. 4, no. 1, pages 3-26, XP002255214 ISSN: 1432-8917 cited in the application	1-3
A	-----	4-7
X	page 7, left-hand column, paragraphs 2.1.1, SOLID, STATE, REACTION	8-10
A	----- DE 100 56 617 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 29 May 2002 (2002-05-29) the whole document -----	1-10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in relation to patent family members

Internal

Application No

PCT

03/01924

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0275151	A	20-07-1988	JP 1875848 C	07-10-1994
			JP 5087444 B	16-12-1993
			JP 63170216 A	14-07-1988
			JP 63218516 A	12-09-1988
			JP 1087520 A	31-03-1989
			DE 3881064 D1	24-06-1993
			DE 3881064 T2	23-12-1993
			EP 0275151 A2	20-07-1988
			US 4853199 A	01-08-1989
US 4752594	A	21-06-1988	DE 3635415 A1	07-05-1987
			FR 2588857 A1	24-04-1987
			GB 2184432 A , B	24-06-1987
			JP 1944882 C	23-06-1995
			JP 6073246 B	14-09-1994
			JP 62176004 A	01-08-1987
EP 0252668	A	13-01-1988	JP 62195895 A	28-08-1987
			JP 1841005 C	25-04-1994
			JP 5048562 B	21-07-1993
			JP 63019706 A	27-01-1988
			JP 1836859 C	11-04-1994
			JP 5050083 B	28-07-1993
			JP 63037507 A	18-02-1988
			JP 1916108 C	23-03-1995
			JP 6044407 B	08-06-1994
			JP 63037508 A	18-02-1988
			EP 0252668 A2	13-01-1988
			CA 1296177 C	25-02-1992
			DE 3776437 D1	12-03-1992
			US 4830995 A	16-05-1989
			JP 2113672 C	06-12-1996
			JP 5080764 B	10-11-1993
			JP 63152815 A	25-06-1988
US 6017504	A	25-01-2000	AU 757460 B2	20-02-2003
			AU 4597499 A	07-02-2000
			CA 2337002 A1	27-01-2000
			WO 0003947 A1	27-01-2000
			CN 1315920 T	03-10-2001
			EP 1098843 A1	16-05-2001
			JP 2002520248 T	09-07-2002
			NZ 509815 A	30-05-2003
EP 0838446	A	29-04-1998	JP 11071173 A	16-03-1999
			EP 0838446 A1	29-04-1998
			US 6117806 A	12-09-2000
US 6319614	B1	20-11-2001	WO 9826110 A1	18-06-1998
			DE 59703975 D1	09-08-2001
			EP 0944746 A1	29-09-1999
			JP 2001505620 T	24-04-2001
			KR 2000057498 A	15-09-2000
			US 2002172837 A1	21-11-2002
			US 2002028344 A1	07-03-2002
DE 10056617	A	29-05-2002	DE 10056617 A1	29-05-2002
			WO 0240745 A1	23-05-2002

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat

Application No

P0

J3/01924

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10056617	A	EP 1334220 A1	13-08-2003

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C04B35/495 C23C4/10 F16L59/00 F01D5/28		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C04B C23C F16L F01D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX, INSPEC, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X  A  X  A  X  Y A	EP 0 275 151 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 20. Juli 1988 (1988-07-20) Spalte 7, Zeile 22-26; Anspruch 1  --- US 4 752 594 A (MATSUMOTO KAZUTOSHI ET AL) 21. Juni 1988 (1988-06-21) Spalte 1, Zeile 14-24 Spalte 2, Zeile 24-31; Beispiele 1,2  --- EP 0 252 668 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 13. Januar 1988 (1988-01-13) Beispiele Anspruch 8  --- <div style="text-align: center;">-/--</div>	1-3   4-10  1-3,8-10  4-7  8-10  1-3 4-7
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>*L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>*Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>*&amp;* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
25. September 2003		13/10/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Fortunati, T



## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 6 017 504 A (VAN NESTE ANDRE ET AL) 25. Januar 2000 (2000-01-25) Spalte 1, Zeile 53-60 Ansprüche 1,2,10; Beispiele	8-10
Y	Spalte 2, Zeile 43-62; Ansprüche 1,2	1-3
A	----	4-7
X	EP 0 838 446 A (NGK SPARK PLUG CO) 29. April 1998 (1998-04-29) Seite 1, Zeile 26 Seite 6, Zeile 5-23 Tabellen 7,EX,27 Tabellen 9,,EX.,13 Tabellen 9,,EX,13 Tabellen 10,EX,27 Tabellen 11,EX,36-39 Ansprüche 1-8,27-29	1,8
A	----	4-7
X	US 6 319 614 B1 (BEELE WOLFRAM) 20. November 2001 (2001-11-20) Spalte 3, Zeile 33-41; Ansprüche 1-25	1-10
X	----- BHALLA A S ET AL: "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology" MATERIALS RESEARCH INNOVATIONS, NOV. 2000, SPRINGER-VERLAG, GERMANY, Bd. 4, Nr. 1, Seiten 3-26, XP002255214 ISSN: 1432-8917 in der Anmeldung erwähnt	1-3
A	-----	4-7
X	Seite 7, linke Spalte, Absätze 2.1.1,SOLID,STATE,REACTION	8-10
A	----- DE 100 56 617 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH) 29. Mai 2002 (2002-05-29) das ganze Dokument -----	1-10

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0275151	A	20-07-1988	JP 1875848 C	07-10-1994
			JP 5087444 B	16-12-1993
			JP 63170216 A	14-07-1988
			JP 63218516 A	12-09-1988
			JP 1087520 A	31-03-1989
			DE 3881064 D1	24-06-1993
			DE 3881064 T2	23-12-1993
			EP 0275151 A2	20-07-1988
			US 4853199 A	01-08-1989
US 4752594	A	21-06-1988	DE 3635415 A1	07-05-1987
			FR 2588857 A1	24-04-1987
			GB 2184432 A , B	24-06-1987
			JP 1944882 C	23-06-1995
			JP 6073246 B	14-09-1994
			JP 62176004 A	01-08-1987
EP 0252668	A	13-01-1988	JP 62195895 A	28-08-1987
			JP 1841005 C	25-04-1994
			JP 5048562 B	21-07-1993
			JP 63019706 A	27-01-1988
			JP 1836859 C	11-04-1994
			JP 5050083 B	28-07-1993
			JP 63037507 A	18-02-1988
			JP 1916108 C	23-03-1995
			JP 6044407 B	08-06-1994
			JP 63037508 A	18-02-1988
			EP 0252668 A2	13-01-1988
			CA 1296177 C	25-02-1992
			DE 3776437 D1	12-03-1992
			US 4830995 A	16-05-1989
			JP 2113672 C	06-12-1996
			JP 5080764 B	10-11-1993
			JP 63152815 A	25-06-1988
US 6017504	A	25-01-2000	AU 757460 B2	20-02-2003
			AU 4597499 A	07-02-2000
			CA 2337002 A1	27-01-2000
			WO 0003947 A1	27-01-2000
			CN 1315920 T	03-10-2001
			EP 1098843 A1	16-05-2001
			JP 2002520248 T	09-07-2002
			NZ 509815 A	30-05-2003
EP 0838446	A	29-04-1998	JP 11071173 A	16-03-1999
			EP 0838446 A1	29-04-1998
			US 6117806 A	12-09-2000
US 6319614	B1	20-11-2001	WO 9826110 A1	18-06-1998
			DE 59703975 D1	09-08-2001
			EP 0944746 A1	29-09-1999
			JP 2001505620 T	24-04-2001
			KR 2000057498 A	15-09-2000
			US 2002172837 A1	21-11-2002
			US 2002028344 A1	07-03-2002
DE 10056617	A	29-05-2002	DE 10056617 A1	29-05-2002
			WO 0240745 A1	23-05-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT I

Angaben zu Veröffentlichung

selben Patentfamilie gehören

Internatic

: Aktenzeichen

PC

03/01924

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10056617 A		EP 1334220 A1	13-08-2003